

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平9-505238

(43) 公表日 平成9年(1997)5月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I		
B 0 1 J 35/04	3 0 1	9538-4D	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P	
B 0 1 D 53/72		9538-4D	32/00		
B 0 1 J 32/00		9538-4D	37/02	3 0 1 L	
37/02	3 0 1	9538-4D	29/04	A	
// B 0 1 J 29/04		9538-4D	B 0 1 D 53/34	1 2 0 D	
			審査請求 有	予備審査請求 有	(全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-520377
 (86) (22) 出願日 平成7年(1995)1月31日
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)8月2日
 (86) 国際出願番号 PCT/EP95/00337
 (87) 国際公開番号 WO95/21022
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)8月10日
 (31) 優先権主張番号 P 4 4 0 3 5 0 0 . 4
 (32) 優先日 1994年2月4日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), BR, CN, JP, KR, M X, RU, US

(71) 出願人 エミテック・ゲゼルシャフト・フュール・エ
 ミシオンテクノロジー・ミット・ベシュ
 レンクテル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、デー-53797 ローマ
 ール、ハウプトシュトラッセ、150
 (72) 発明者 ボーデ、ハンス
 ドイツ連邦共和国、デー-42897 レムシ
 ャイト、ハッケンベルク、77
 (72) 発明者 プシュ、ヘンリー
 ドイツ連邦共和国、デー-42369 プッペ
 ルタール、タルスベレンシュトラッセ、68
 (74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ゼオライトで被覆可能な金属箔

(57) 【要約】

特にハニカムとして形作られた、ゼオライトで被覆された金属箔を生成するためのプロセスが開示される。クロムおよび/またはアルミニウムを含有する鋼箔は、粒子の細かい酸化アルミニウム表面層を形成するために酸化される。接着層の役割をするセラミック薄め塗膜が酸化物層上に塗布され、ゼオライト層はセラミック接着層上に塗布される。

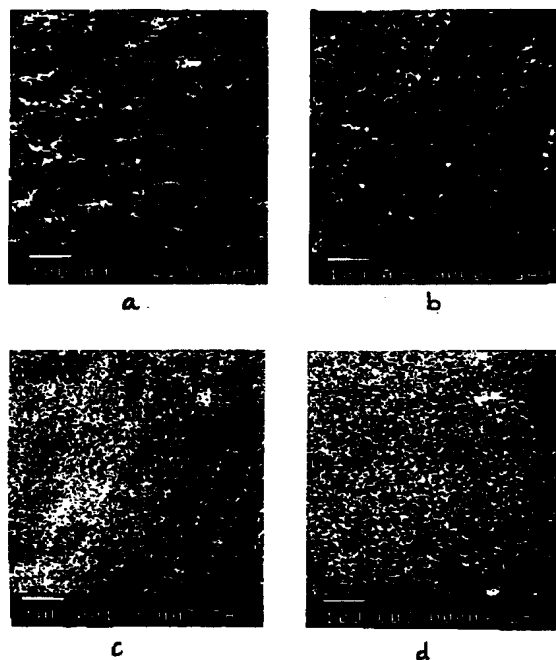


Fig. 1

【特許請求の範囲】

1. 特にハニカム状の本体の形の、ゼオライトで被覆可能な金属箔であって、
箔（１）は、クロムおよび／またはアルミニウムを含む鋼を備え、
表面は酸化物層（２）で覆われ、
酸化物層上に接着層（３）の役割をするセラミック薄め塗膜があり、
ゼオライト層（４）はセラミック接着層（３）に既知の態様で塗布され得ることを特徴とする、ゼオライトで被覆可能な金属箔。
2. 箔（１）は、高温に耐えかつ防蝕の鋼を備え、鋼は好ましくは３．５％を上回るアルミニウムと１５％を上回るクロムとを含み、特にほぼ５％のアルミニウムとほぼ２０％のクロムとを含むことを特徴とする、請求項１に記載の箔。
3. 酸化物層（２）は、好ましくは大気でゆっくりとアニーリングすることにより生成される、酸化クロムおよび酸化鉄を含有しないまたはその割合がごくわずかである粒子の細かい酸化アルミニウム層であることを特徴とする、請求項１または２に記載の箔。
4. 酸化物層（２）は、２ないし４ μm 、好ましくは３ μm の平均表面粗さ（平均粗さ指数 R_a ）を有し、ピークから谷の平均の高さ（ R_z ）は少なくとも０．２ μm である

ことを特徴とする、請求項３に記載の箔。
5. 酸化アルミニウムに基づいたセラミック接着層（３）は、ゾルゲル浸漬プロセスにより塗布され、実質的にガンマ Al_2O_3 を含むことを特徴とする、請求項１、２、３または４に記載の箔。
6. セラミック接着層（３）は、１ないし５ μm 、好ましくはほぼ２ μm の層の厚さを有することを特徴とする、請求項５に記載の箔。
7. セラミック接着層（３）は、１００ないし２００ m^2/g 、好ましくはほぼ１８０ m^2/g の比表面積を有することを特徴とする、請求項５または６に記載の箔。
8. 被覆される前の箔（２）は、ハニカム状の本体（５）に形作られ、結果として生ずる接触点（６）の少なくともいくつかは強固にはんだ付されることを特徴

とする、先行する請求項の1つに記載の箔。

9. 特にハニカム状の本体(5)の形の、ゼオライト(4)で被覆された金属箔(1)を生成するためのプロセスであって、

クロムおよび／またはアルミニウムを含有する鋼箔(1)を酸化して、粒子の細かい酸化アルミニウム層(2)が表面上に形成されるようにするステップと、

接着層(3)の役割をするセラミック薄め塗膜を酸化物層(2)に塗布するステップと、

ゼオライト層(4)をセラミック接着層(3)に塗布す

るステップとを有する、ゼオライト(4)で被覆される金属箔(1)を生成するためのプロセス。

10. 箔(1)は、高温に耐えかつ防蝕の鋼を備え、鋼は好ましくは3.5%を上回るアルミニウムと15%を上回るクロムとを含み、特にほぼ5%のアルミニウムとほぼ20%のクロムとを含むことを特徴とする、請求項8に記載のプロセス。

11. 被覆される前の箔(2)はハニカム状の本体(5)に形作られ、結果として生ずる接触点(6)の少なくともいくつかは強固にはんだ付されることを特徴とする、請求項9または10に記載のプロセス。

12. ごくわずかな割合の酸化クロムおよび酸化鉄を有する粒子の細かい酸化アルミニウム層(2)は、好ましくは大気でゆっくりとアニーリングすることにより箔(1)上に生成されることを特徴とする、請求項9、10または11に記載のプロセス。

13. 酸化物層(2)は、900ないし1000℃の温度で、好ましくは950℃の温度で何時間もの間大気でアニーリング処理することにより形成されることを特徴とする、請求項12に記載のプロセス。

14. 酸化アルミニウムに基づいたセラミック接着層(3)は、ゾルゲル浸漬プロセスにより塗布され、実質的にガンマ Al_2O_3 を含むことを特徴とする、請求項9～13の1つに記載のプロセス。

15. セラミック接着層(3)は、特にほぼ10%の固体を含有する酸化アルミニウムゾルの形で塗布されることを特徴とする、請求項14に記載のプロセス。

16. セラミック接着層(3)は、浸漬プロセスの後、500℃ないし650℃の温度で、好ましくは550℃でほぼ3時間焼成されることを特徴とする、請求項14または15に記載のプロセス。

17. ゼオライト層(4)はゾルゲル浸漬プロセスにより塗布され、ゼオライト材料に加えて10%ないし30%(質量%)の、好ましくはほぼ20%の酸化アルミニウムを含むことを特徴とする、請求項9～16の1つに記載のプロセス。

18. ハニカム状の本体(5)を接着層(3)および／またはゼオライト層(4)で浸漬被覆した後、そのセル(7)内にある過度の量の被覆材料は、ハニカム状の本体(5)を遠心分離することにより除去されることを特徴とする、請求項11～17の1つに記載のプロセス。

19. ゼオライト(4)は、イオン交換により既知の態様で生成され得る NH_4^+ または H^+ の形で塗布されることを特徴とする、請求項9～18の1つに記載のプロセス。

20. 塗布される対象のゼオライト(4)は、コロイドミル内で何時間もの間粉碎されることにより、セラミックマトリックス内で結合され、マトリックスは好ましくは酸化アルミニウムベースのゾルを含むことを特徴とする、請求

項9～19の1つに記載のプロセス。

21. キャリアの表面積において少なくとも 30 g/m^2 の割合でゼオライトがハニカム状の本体に塗布されることを特徴とする、請求項9～20の1つに記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】ゼオライトで被覆可能な金属箔

この発明は、ゼオライトで被覆可能な金属箔とゼオライトで被覆された箔を生成するためのプロセスとに関する。

ゼオライトとは、その組成および構造のために、ある物質に対して特定の吸収特性を有する、特別に構成されかつ処理されたセラミック材料である。典型的には、ゼオライトは低温の範囲では、大量のガスを蓄えることができ、高温ではこれを再び分離する。

ゼオライトのこれらの特性を、たとえば、コールドスターティング段階において自動車の排気システムで生成された炭化水素を下流の触媒コンバータがこれらの物質を変換するに足るほど温くなるまで、蓄えるのに利用しようという着想がある。排気システムがある程度まで温まった後、炭化水素がゼオライトにより放棄され、下流の触媒コンバータで酸化され、水と二酸化炭素とを生成する。

そのような応用例および類似の応用例のために、ゼオライトは、排気ガスがそこを流れることが可能なハニカム状の本体に特に被覆として塗布される。ゼオライトのセラミックの組成のために、セラミックのハニカム状の本体はまずこのためのキャリアとして用いられる。しかしながら、たとえば特殊鋼でできた金属のハニカム状の本体をキャリアとして用いかつそれらをゼオライトで被覆しようという試みもなされている。しかしながら、たとえば車の排気システムで生じるような、熱により交互に生じる深

刻な歪のもとでは被覆の接着力が強いことは重要であり、金属とセラミック材料との膨張率が異なることも考慮しなければならない。

したがって、この発明の目的は、ゼオライトで被覆可能な金属箔であってその上に任意の厚さを有するゼオライト被覆が耐久性をもって固定され得るものを作ることである。この発明の別の目的は、ゼオライトで被覆された箔を生成するためのプロセスである。特に、この発明の目的は、金属のハニカム状の本体が製造された後、これを前処理し、それをゼオライトで被覆することを可能にすることである。

この目的は、特にハニカム状の本体の形の、ゼオライトで被覆可能な金属箔であって、箔がクロムおよび／またはアルミニウムを含む鋼を備え、その表面が酸化物層で覆われ、その酸化物層上に接着層の役割をするセラミック薄め塗膜があり、その薄め塗膜の上にゼオライト層が既知の態様で塗布され得るものにより達成される。酸化物層および接着層を備えた箔は外側にセラミック構造物を形成し、これはセラミックのハニカム状の本体のように既知の態様でゼオライトで被覆され得るが、このことは以前は金属のキャリア本体および金属箔にとって可能ではなかった。ゼオライト層はさらに、部分的特殊金属内に触媒活性材料を含むことも、または後にそれらを含むようにすることも、いかなる不利な点もなく可能である。そのような組合せ層は排気ガス浄化システムにおいて一層特に有効であろう。

箔は、高温に耐えかつ防蝕の鋼を備え、これは好ましくは3.5%を上回るアルミニウムと15%を上回るクロムとを含み、とりわけほぼ5%のアルミニウムとほぼ20%のクロムとはこの目的に特に適している。例示の実施例および図面と関連してさらに詳細に説明されるように、ごくわずかな割合の酸化クロムおよび酸化鉄を有するかまたは全くそれらを有さない粒子の細かい酸化アルミニウム層が、そのような鋼上に生成され得る。これは特にゆっくりと大気中でアニーリングすることにより行なわれ得る。これによって、2ないし4 μm 、好ましくは3 μm の平均表面粗さ（平均粗さ指数R_a）を有しかつそのピークから谷の平均の高さが少なくとも0.2 μm である酸化物層が作られる。

この酸化物層上に、酸化アルミニウムに基づいたセラミック接着層をゾルゲル浸漬プロセスにより塗布することが可能であり、これは実質的にガンマAl₂O₃を含む。セラミック接着層の好ましい層の厚さは1ないし5 μm であり、特にほぼ2 μm である。この接着層は100ないし200 m²/g、好ましくはほぼ180 m²/gの比表面積を有することが意図される。

この発明の実質的な利点は、非常に均一のかつ粒子の細かい酸化物層、実質的には酸化アルミニウム層が形成されるようにまず金属箔の表面が前処理されることである。しかしながら、この層に直接にゼオライト層を塗布しても強

い接着力は得られないことが示された。なぜなら酸化物層およびゼオライト層は非常に異なった特性および構造を有するからである。この発明によれば、ここでセラミック薄め塗膜を接着層として用いてもよく、この薄め塗膜は、一方では準備された酸化物層に特によく接着するが、他方では塗布される対象のゼオライト層に非常に類似したところがあるので、その結果ゼオライト層の接着層に対する接着も厳しい要求を満たす。特に、接着層は、塗布される層であるゼオライト層のための接着条件をさらに改善するために、塗布された後に焼成により変化させることもできる。

以下に説明されるプロセス工程でまた明らかになるように、ゼオライト被覆の層の厚さと表面特性と組成とが、特に熱により交互に生じる歪のもとでは後の接着力にとって重要である。たとえば、薄い酸化物層は金属層とセラミック層との間で良好な熱伝達をもたらす。

ゼオライトで被覆された金属箔を生成するための典型的なプロセスは以下のステップを含む。すなわち、

クロムおよび／またはアルミニウムを含有する鋼箔を酸化して、粒子の細かい酸化アルミニウム層を表面上に形成するステップと、

接着層の役割をするセラミック薄め塗膜を酸化物層に塗布するステップと、

ゼオライト層をセラミック接着層に塗布するステップとを含む。

たとえばほぼ5%のアルミニウムとほぼ20%のクロムとを有する高温に耐えかつ防蝕の鋼には、ほぼ950℃の温度で何時間も処理することにより特に粒子の細かい酸化アルミニウム層が設けられ得る。図1 aから図1 dは、通常の大気中で950℃のアニーリング温度で、開始状態(図1 a)と、5時間のアニーリング時間後(図1 b)と、24時間のアニーリング時間後(図1 c)と、48時間のアニーリング時間後(図1 d)とにおいてそのような箔の表面を示す。生ずるのは、相当な割合のクロムまたは鉄のない、純粋な酸化アルミニウムをほとんど全体に含む層である。表面は非常に細かい粒状になり、かつほぼ3 μm の平均表面粗さとピークから谷までの少なくとも0.2 μm の平均の高さとを有する。セラミック薄め塗膜はそのような表面で特にしっかりと固定され得る。

そのような酸化アルミニウムベースの薄め塗膜は、それ自体既知であるゾルゲル浸漬プロセスにより好ましくは塗布され、特に固体割合がほぼ10%（重量%）の酸化アルミニウムゾルが用いられる。このように塗布された接着層は、ほぼ3時間の浸漬プロセス後、500℃ないし650℃の温度で、好ましくは550℃で焼成され、実質的にガンマ Al_2O_3 を含む。

ゼオライト層がゾルゲル浸漬プロセスにより同様に塗布され得る。この層がゼオライト材料に加えて10%ないし30%（質量%）、好ましくはほぼ20%の酸化アルミニ

ウムも含む場合が特に好ましい。ゼオライトは NH_4^+ または H^+ の形で塗布されてもよく、これはイオン交換により既知の態様で生成される。塗布される対象のゼオライトは、コロイドミルで何時間も粉砕することにより混合物を均質化した後、酸化アルミニウムに基づいたゾルを好ましくは含むセラミックマトリックス内に結合される。

説明されたプロセスを、鋼箔からなる完全に生成されたハニカム状の本体に適用することは特に好適である。これらのハニカム状の本体は層状で箔が巻かれるかまたは他の態様で絡みあわされており、それらの少なくともいくぶんかは構造物である。典型的には、そのようなハニカム状の本体は、滑らかな鋼シートと波形の鋼シートとが交互に配置された層を備え、排気ガスがそこを流れて得るフローチャンネルを形成する。そのようなハニカム状の本体がゾルゲルプロセスにより浸漬被覆された場合は、大量の被覆材料がチャンネルの側部にくっついたままであり、取除かれなければならない。この目的のために、先行技術では、圧縮空気で材料を吹き飛ばす方法が認められているが、非常に均一の層の厚さを達成することはその態様では困難である。

この発明によれば、被覆プロセス後、ハニカム状の本体を遠心分離することにより過度の被覆材料を取除くことが特に有利であり、このプロセスにおいてフローチャンネルは遠心分離器の軸から半径方向に位置しているべきである。

層の厚さを特に均一にするためには、遠心分離を2つの表面の端の方向にうまく

行なうべきであり、この目的のために、ハニカム状の本体は第1の遠心分離動作後に180度反転されなければならない。

接着層については最初に選択した層の厚さ、たとえば2 μm は変わらないが、ゼオライト被覆の厚さは、ゼオライトで被覆するプロセス、すなわち被覆し、遠心分離しかつ焼成するプロセスを二度以上繰返すことにより増大し得る。こうして、ほぼ15 μm のゼオライトが、繰返される被覆動作ごとに塗布され得る。

キャリアの表面積において少なくとも30 g/m^2 の割合でゼオライトが好ましくはハニカム状の本体に塗布される。

焼成する前に、塗布された被覆を乾燥させるような典型的な処理工程も、乾燥ひび等を避けるためにこの発明で有利なことが理解される。

図面もこの発明を例示し、

図1 aから図1 dは特殊鋼の箔を酸化するプロセスのさまざまな段階を示し、

図2は、この発明に従って生成された、ゼオライトで被覆された箔の概略的な構造を示し、

図3は、典型的な金属のハニカム状の本体を断面図で示す。

図2において、これは同じ割合で描かれていないが、金

属箔1には酸化物層2とセラミック接着層3とゼオライト層4とが設けられる。概略的に示されるように、接着層3は、ある意味では片側が金属箔1と酸化物層2とにより機械的に強固に支えられており、一方接着層3とゼオライト層4との間の接着は、後者の層の非常に類似した材料組成と付随する接着力とから生じる。

図3は、滑らかなメタルシートと波形状のメタルシートとで構成された典型的なハニカム状の本体5の断面図を示し、これはシートが互いに接触する点ではんだ点6により結合される。こうして、そこを流れることが可能なチャネル7が形成される。

この発明のプロセスによりゼオライトで被覆されたハニカム状の本体は、コールドスターティング段階において、内燃機関を有する自動車の排気ガス浄化に特に適している。

【図1】

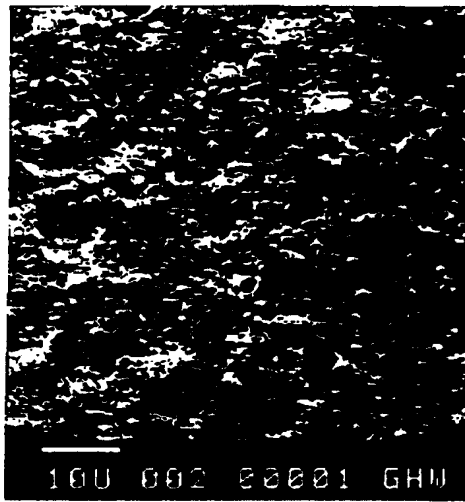
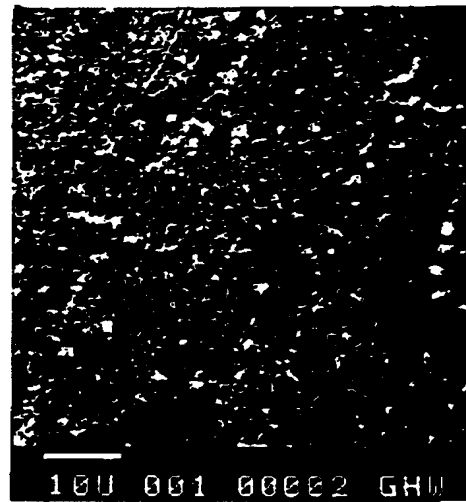
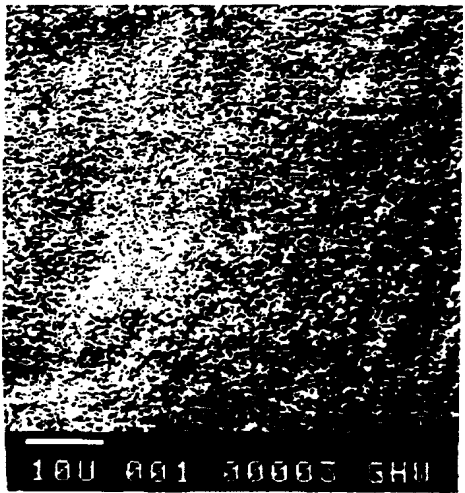
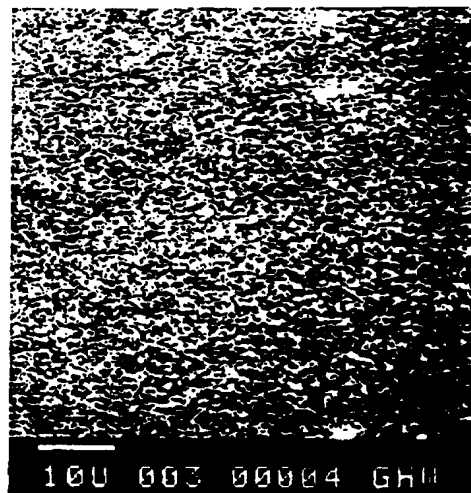
*a**b**c**d*

Fig. 1

【図2】

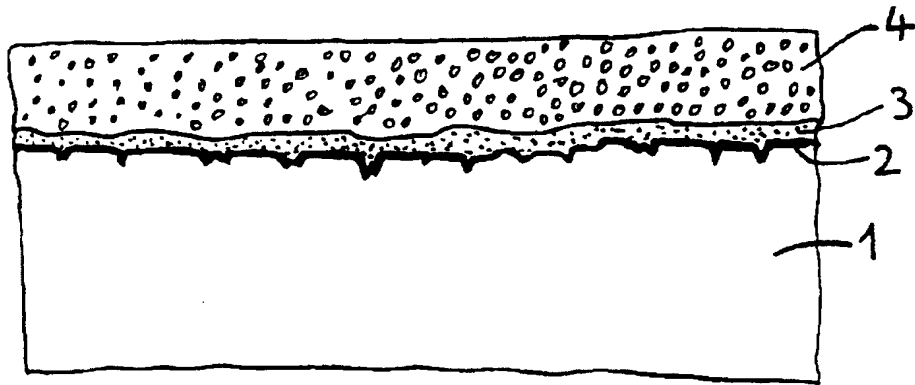


Fig. 2

【図3】

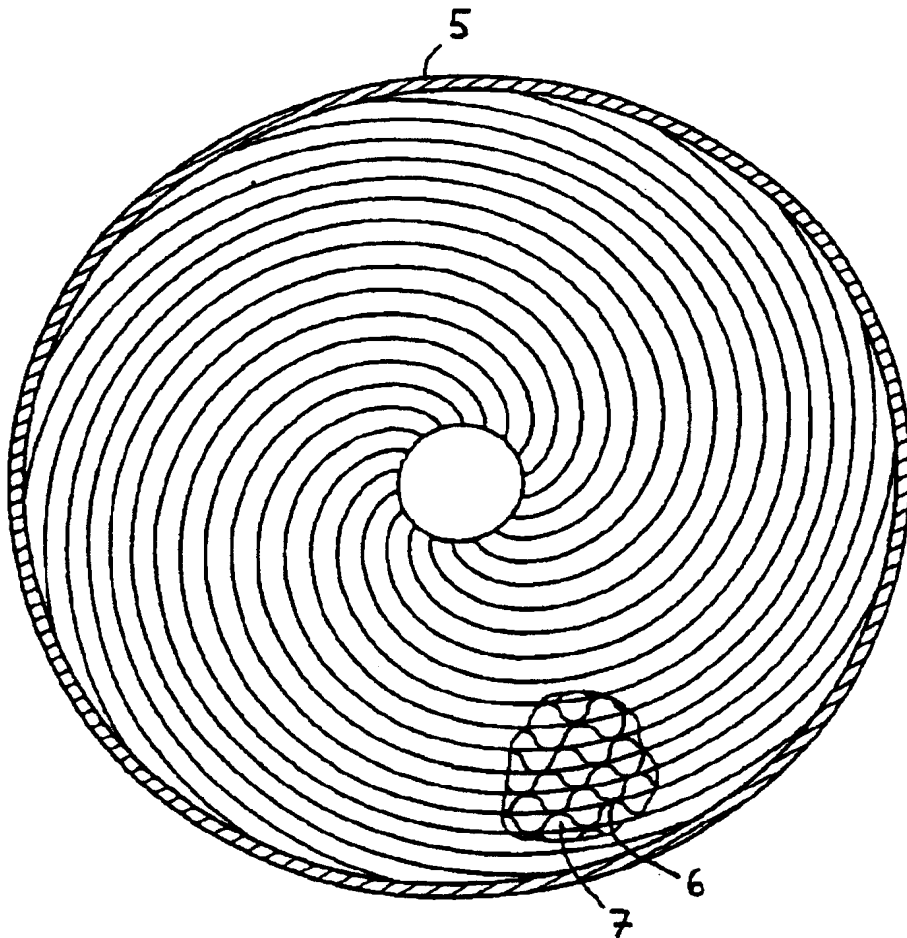


Fig. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 95/00337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC6: B01J 35/04, B01J 37/00, B01J 32/00 // B01J 29/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC6: B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPOQUE		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, A, 4293447 (HIDEYA INABA ET AL), 6 October 1981 (06.10.81), Column 2, Line 28 - Line 59, abstract	1,17,21
A	EP, A2, 0036938 (HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT), 7 October 1981 (07.10.81)	1-4, 9-10
A	GB, A, 1531134 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY), 2 August 1976 (02.08.76), abstract	1,2,8,12,13
A	EP, A1, 0592667 (NIPPON STEEL CORPORATION), 20 April 1994 (20.04.94), abstract	1,2
A	EP, A1, 0232793 (NIPPON STEEL CORPORATION), 19 August 1987 (19.08.87), Column 3, Line 23 - Column 4, Line 5, Abstract	1-3
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May 1995 (29.05.95)		Date of mailing of the international search report 21.06.95
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

SA 107826

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

03/05/95

International application No.
PCT/EP 95/00337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4293447	06/10/81	BE-A, A- 877181 CA-A- 1133456 DE-A, C, C 2927246 FR-A, B- 2433976 GB-A, B- 2026336 JP-A- 55008874 NL-A- 7904503	15/10/79 12/10/82 07/02/80 21/03/80 06/02/80 22/01/80 08/01/80
EP-A2- 0036938	07/10/81	AT-T- 3953 CA-A- 1142502 DE-A- 3010950 JP-A- 56147634	15/07/83 08/03/83 01/10/81 16/11/81
GB-A- 1531134	02/08/76	DE-A, C, C 2636672 FR-A, B- 2321346 JP-C- 1253404 JP-A- 52026360 JP-B- 59032183 SE-B, C- 423041 SE-A- 7609233 US-A- 4098722	03/03/77 18/03/77 26/02/85 26/02/77 07/08/84 13/04/82 21/02/77 04/07/78
EP-A1- 0592667	20/04/94	NONE	
EP-A1- 0232793	19/08/87	US-A- 4784984 JP-A- 1099647	15/11/88 18/04/89